

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR DES METHODES DE NETTOYAGE

EN MILIEU LIQUIDE

M-F.JOURDAN (*), J-C.GUICHARD (**)

INTRODUCTION

On connaît l'importance des opérations de nettoyage des objets dans toutes les industries confrontées à la contamination particulière de leurs produits. La plupart des méthodes employées passent par le milieu liquide et l'utilisation des bacs à ultra-sons remplis de fluorocarbonés s'est généralisée dans les années passées. Si on s'interroge sur les raisons du succès de tel ou tel procédé de nettoyage en milieu liquide, on s'aperçoit que l'efficacité n'est pas le seul paramètre pris en compte mais que des considérations, telles que la facilité d'épuration du liquide ou encore le séchage rapide des pièces à leur sortie du bain sont des facteurs qui peuvent emporter la décision.

La mauvaise réputation écologique (justifiée ou non) des fréons, amène les industries à revoir leurs pratiques de nettoyage aux ultra-sons et on s'intéresse de nouveau aux méthodes classiques utilisant des milieux aqueux agités mécaniquement.

Dans le cadre d'une étude dont le but était non pas de nettoyer une surface mais d'en récupérer la contamination particulière à des fins d'analyse, nous avons été amenés à définir une méthode de nettoyage en milieu liquide, par agitation mécanique dans un appareil très particulier connu sous le nom "d'agitateur à pigments et peintures" (1) et que l'on peut trouver dans le commerce sous la marque "Turbula". On a alors comparé cette méthode à celle utilisant les ultrasons dans des conditions particulièrement sévères puisqu'il s'agissait de récupérer des particules fines prisonnières d'un milieu poreux (mousse de polyuréthane de grade 60).

Le tableau n° 1 présente quelques secteurs industriels ayant développé des méthodes de nettoyage des surfaces ainsi que le principe de ces méthodes.

Il apparaît que si le secteur pharmaceutique a eu un rôle d'initiateur, il a depuis quelques années été rattrapé par l'électronique qui a développé un grand nombre de méthodes. Parmi celles-ci, l'immersion dans des bains d'ultrasons reste la plus généralement utilisée avec depuis peu le nettoyage par "voie sèche" par vapeur.

On peut classer les méthodes en deux groupes: les méthodes destructives pour les particules, telle que l'attaque chimique ou le nettoyage à sec par vapeur, et les méthodes non destructives qui pourront donner lieu à une étude des particules décrochées de la surface, telles que le rinçage par détergent ou solvants organiques et l'immersion dans des bains d'ultrasons.

* IFTS, rue Marcel Pagnol, 47510 FOULAYRONNES

** INERIS, BP n°2, 60550 VERNEUIL EN HALATTE

Contaminexpert, Montpellier, 26.23 novembre 1991.

Tableau 1

**Les principales méthodes de nettoyage
des surfaces contaminées**

SECTEUR INDUSTRIEL	MATERIAU DECONTAMINE	CONTAMINANT	METHODES UTILISEES
Electronique	Semi-conducteurs	Poussières	<p>ATTAQUE CHIMIQUE <u>Voie humide</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - solution tamponnée de fluorure d'hydrogène + tensio-actif - solution de peroxyde d'ammonium <p>JET DE FLUIDE</p> <p>ULTRASONS (25 - 215 Hz)</p> <p>MEGASONS (500 Hz)</p> <p>VAPEUR D'ISOPROPANOL <u>Voie sèche</u></p> <p>PLASMA</p> <p>RAYONNEMENT UV - RX</p>
Pharmacie Biologie	Verrerie Vêtement Surface de travail ...	Poussières Cellules sanguines Lipides, protéines (ex. empreintes)	<p>RINCAGES AVEC DETERGENTS</p> <p>ULTRASONS + DETERGENTS</p>
Aéronautique	Filtres Vannes ...	Poussières Fibres Débris d'usinage	<p>SOLVANT ORGANIQUE</p> <p>ULTRASONS</p> <p>CIRCULATION DE FLUIDE PROPRE</p>
Optique	Lentilles	Poussières Lipide, protéines (ex. empreintes)	ULTRASONS + DETERGENTS

Les références (2) à (12) présentent un panorama de ces différentes méthodes et exposent quelques unes de leurs propriétés spécifiques.

I - METHODES EXPERIMENTALES

Pour récupérer les particules prisonnières de nos mousses, nous avons utilisé deux méthodes d'immersion en milieu liquide: la première consistant en une irradiation ultra sonore d'un bain d'eau désionisée additionnée de tensio actif. La seconde procédant à une agitation mécanique du même milieu. Pour optimiser la procédure de nettoyage et la qualifier, nous avons mis en oeuvre une méthode dont les principales étapes étaient les suivantes:

- Un empoussiérage contrôlé d'un tore de mousse de façon à connaître précisément le poids retenu,
- Immersions successives dans l'eau additionnée de tensio-actif de façon à récupérer en suspension le maximum de particules,

- filtration des suspensions sur membranes microporeuses de façon à quantifier la phase solide, d'où on déduit le rendement de l'opération d'extraction.

I.1. L'empoussiérage des échantillons de mousse

C'est une partie à surveiller si on veut obtenir une reproductibilité satisfaisante des expériences. Il est en effet nécessaire que les sites de fixation occupés soient à chaque fois les mêmes et que les conditions d'arrivée des particules sur ces sites soient identiques (la force d'adhésion en milieu gazeux dépend particulièrement des conditions d'impact lorsque le support est élastique). La solution "aérosol" s'est montrée satisfaisante et elle respecte, a priori, les deux conditions, exposées ci-dessus.

- L'aérosol est composé, suivant les cas, de particules d'alumine ou de charbon. IL est produit par un "puldoulit" qui est un appareil de dispersion des poudres en aérosol utilisant un lit fluidisé suivant les principes décrits par J.C.GUICHARD (13). Le puldoulit est une réalisation mise au point et commercialisée par l'IRCHA (Institut National de Recherche Chimique Appliquée). Cette méthode étant maintenant classique en physique des aérosols nous ne nous y arrêterons pas. A la sortie du pot de fluidisation, on place un appareil de prélèvement muni de la mousse que l'on veut empoussiérer et on prélève pendant un temps défini compte-tenu de la concentration d'aérosol qui peut aller de quelques milligrammes à quelques grammes/m³.

- L'appareil de prélèvement est dit à mousse rotative car il comporte un tore de mousse de polyuréthane de diamètre 37 et 15 mm sur une épaisseur de 10 mm, monté sur l'axe d'un moteur électrique tournant à 7000 (t)/min. Ce mouvement de rotation qui s'effectue à l'intérieur d'une cavité cylindrique a deux effets:

. un effet de ventilateur par entraînement de l'air qui est aspiré dans le trou central aménagé dans la mousse de polyuréthane,

. un effet de captage des particules en suspension dans l'air qui passe latéralement à travers la mousse avant d'être rejeté en périphérie.

Ainsi la fixation des particules se fait dans les conditions bien définies des mécanismes connus de la filtration de l'air.

L'appareil ainsi que la façon de déterminer le poids de poussières capté font l'objet de la norme NF X 43-262 (14). Avant d'arriver jusqu'à la mousse, l'aérosol passe dans des séparateurs qui lui enlèvent ses plus gros éléments de sorte qu'il ne reste que la fraction dite "alvéolaire" dont les dimensions se situent entre 0,5 et 16 µm. Ceci permet d'avoir, dans la mousse, une distribution granulométrique qui est relativement insensible à des variations de qualité de la poudre de départ. La figure 1 présente la distribution granulométrique de la poussière d'alumine déposée.

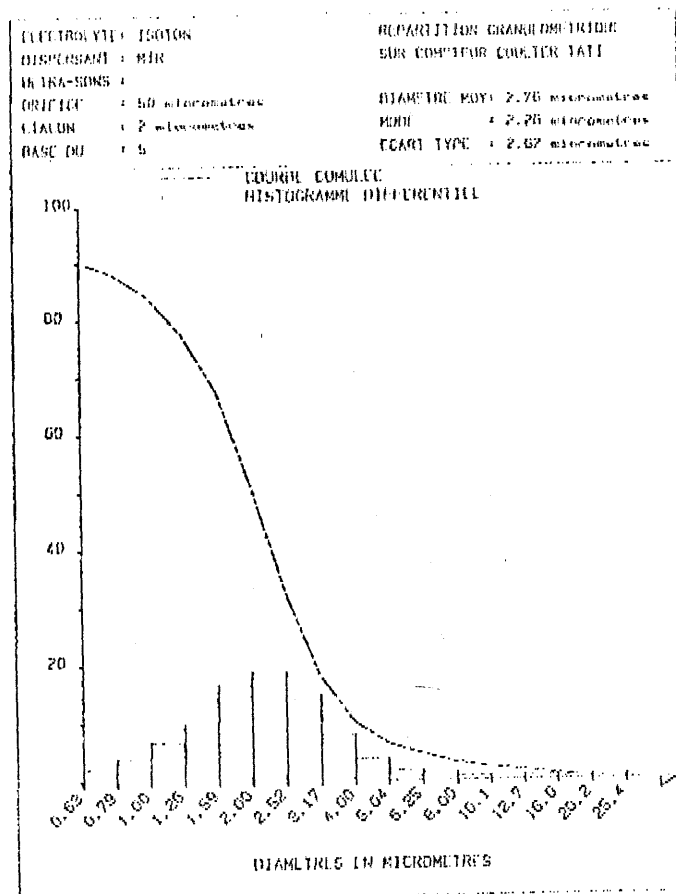


Figure 1: Distribution de la poussière d'aloxite dans la mousse de polyuréthane

1.2. Le milieu de nettoyage

Il s'agit d'eau désionisée microfiltrée de résistivité 18 megohm-cm. On ajoute un agent tensioactif dans des concentrations partielles qui peuvent aller jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC). On rappelle que la CMC est la concentration de l'agent de surface à partir de laquelle apparaissent des micelles du produit ou encore à partir de laquelle la baisse de tension superficielle se stabilise. Avec le "Teepol" microfiltré, ici utilisé, la CMC est de 0,05%.

L'utilisation de tensio-actif adjuvant s'est révélée d'emblée nécessaire pour au moins deux raisons:

- faciliter la pénétration du liquide dans les pores de la mousse,
- diminuer la force d'adhésion entre la particule et son support consécutivement à la décroissance de la tension superficielle.

I.3. Le matériel utilisé

I.3.1. Cuve à ultra-sons

Les temps d'irradiation trouvés dans la littérature sont voisins d'une minute pour l'homogénéisation d'une suspension et de quelques minutes à plusieurs heures en ce qui concerne le nettoyage d'objets suivant leur taille et la nature de la pollution à éliminer. Nous avons choisi un temps d'irradiation de 5 minutes.

I.3.2. Turbula

Par principe ce mélangeur crée des mouvements tourbillonnaires énergiques en utilisant un mouvement de rotation translation renversement du contenant. Il semble donc que le système soit capable de créer des conditions de destruction de la couche limite ou au moins de pénétration des tourbillons, condition nécessaire pour décoller les particules de leur support.

Les temps d'agitations préconisés vont de quelques minutes à une heure suivant le volume du contenant et la nature de l'échantillon. La durée d'utilisation retenue est de 5 minutes.

I.4. Mesurage du poids recueilli

La suspension est homogénéisée et filtrée sur membrane tarée de DMP (Diamètre Moyen des Pores) 0,2 μm .

La masse déposée est déterminée après passage à l'étuve à 60°C jusqu'à stabilisation du poids.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La procédure standard d'étude utilisant les méthodes expérimentales décrites ci-dessus, est composée qualitativement des étapes suivantes:

- a) Empoussièrement de la mousse par voie aérosol et détermination du poids de poussière capté,
- b) Introduction de la masse empoussiérée dans un flacon de 250 cc contenant 100 cc d'eau additionnée d'une quantité connue de teepol,
- c) Exposition du flacon aux ultra-sons ou à l'agitation mécanique pendant 5 minutes,
- d) Transfert de la suspension dans un flacon de 500 cc et compression de la mousse dans un presse-mousse de façon à éliminer autant que se peut la suspension remplissant les pores,

e) Nouvelle introduction de la mousse dans le flacon de 250 cc contenant 100 cc d'eau désionisée (il n'y a plus addition de teepol),

f) Reprise des opérations c) et d)

g) Reprise des opérations e) f) le nombre de fois nécessaire,

h) Extraction de la poussière en suspension par filtration sur membrane microporeuse et mesurage du poids recueilli d'où le rendement pondéral de l'opération.

Dans cette procédure la plupart des paramètres sont connus et fixés mais on s'est interrogé sur deux points:

- Concentration de tensio actif à choisir,

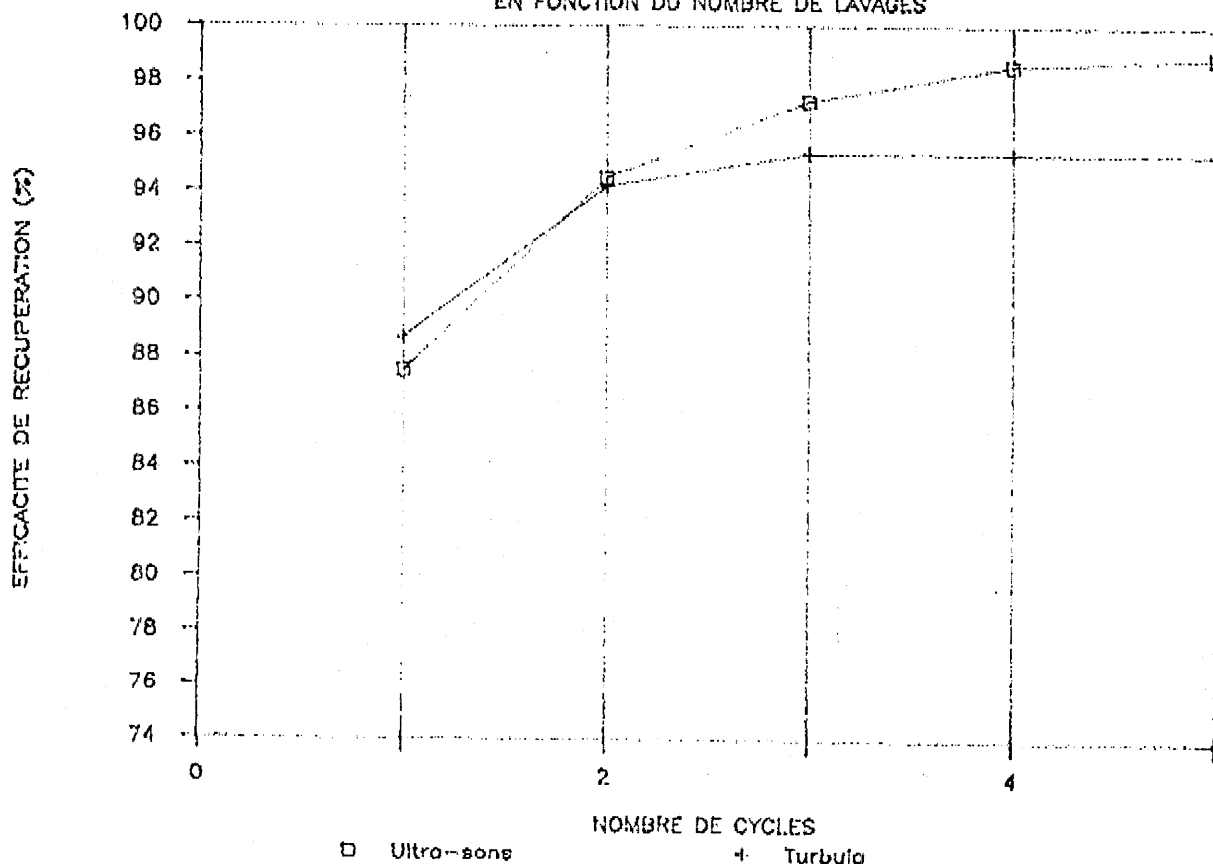
- nombre de cycles g) pour obtenir une extraction la plus complète possible.

II.1. Détermination du nombre de cycles

La procédure standard est modifiée de telle sorte qu'après chaque extraction on filtre les 100 cc de suspension afin d'en avoir le poids. On peut ainsi suivre l'évolution du rendement cumulé en fonction du nombre d'extractions successives. Plusieurs mousses empoussiérées à l'alumine ont été étudiées par l'une ou l'autre des deux méthodes avec des concentrations en tensio-actif qui pouvaient varier. La figure 2 présente un comportement moyen du rendement cumulé pour les deux méthodes considérées.

Fig 2 EFFICACITE DE RECUPERATION

EN FONCTION DU NOMBRE DE LAVAGES



On constate que même pour des concentrations modestes de tensio-actif (expériences avec ultra-sons) on ne gagne pas grand chose à partir de la quatrième extraction. Pour la procédure définitive qui nous place près de la CCM, trois extractions sont suffisantes.

II.2. Choix de la concentration en tensio-actif

L'efficacité d'extraction de mousses empoussiérées à l'alumine a été étudiée en fonction de la concentration en agent tensio-actif dans l'eau. La figure 3 montre un comportement typique, où lorsqu'on avoisine la CMC l'efficacité d'extraction atteint son maximum. C'est pourquoi dans la procédure définitive on a retenu 0,04% ce qui par ailleurs limite les inconvénients dus à la formation de mousse, laquelle est très abondante à 0,05%.

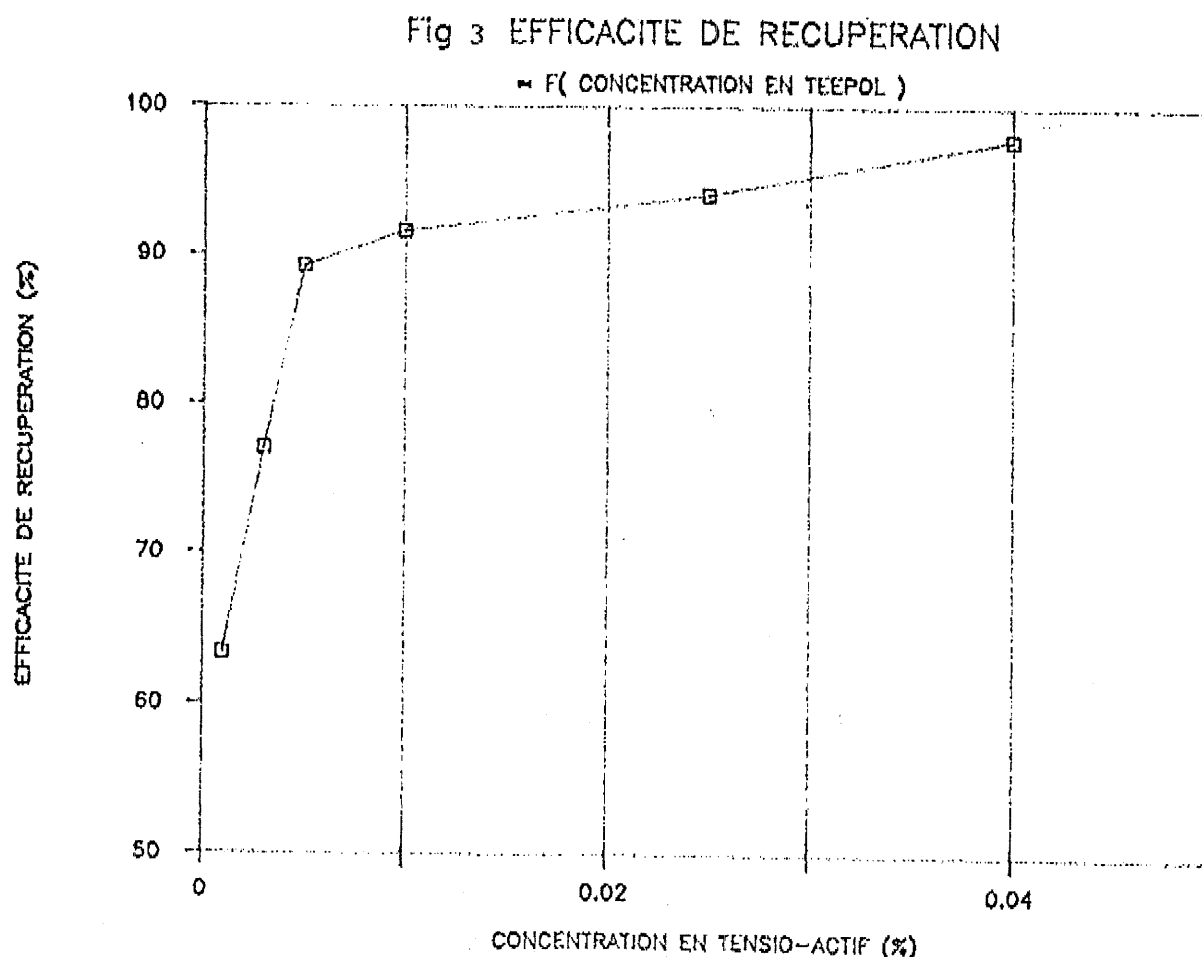


Figure 3

II.3. Qualification de la procédure de nettoyage

Elle est exécutée en suivant la procédure standard donnée en II ou le tensio-actif est ajouté à l'eau à raison de 0,04% et ou le nombre de cycles d'extraction pour une mousse est limité à trois.

Pour la poussière d'aloxite 25 mousses ont été traitées avec les résultats suivants:

. Efficacité moyenne arithmétique:	96,6 %
. Ecart type arithmétique :	2,74%
. Coefficient de variation :	2,8 %

Pour la poussière de charbon 15 mousses ont été traitées

. Efficacité moyenne arithmétique:	96,5 %
. Ecart type arithmétique :	1,7 %
. Coefficient de variation :	1,7 %

CONCLUSION

Le problème auquel on s'attaquait, nettoyage d'un milieu poreux, a constitué un test sévère pour la mise au point et la comparaison de deux méthodes en milieu liquide utilisant les ultra-sons et l'agitation mécanique. Les efficacités obtenues sont honorables et montrent que l'agitation mécanique pratiquée avec le dispositif spécial utilisé est un moyen aussi efficace de nettoyage que le traditionnel bac à ultra-sons.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Norme ISO 4402 "Transmissions hydrauliques. Etalonnage des compteurs automatiques de particules en suspension dans les liquides. Méthode utilisant une fine poussière d'essai"
- 2 J. HALBERT
Using ultrasonic techniques for wet process cleaning
Microcontamination, Nov. 1988, pp.36-44
- 3 H. KIKUYAMA et Al
Developing property controled, high purity buffered hydrogen fluorides for ULSI processing
Microcontamination, April 1989, pp. 25-28-49
- 4 DH. Mc QUEEN
Frequency dependence of ultrasonic cleaning
Ultrasonic, Vol. 24, Sept. 1986, pp. 273-280
- 5 VB. MIENOM et Al
Removing particulate contaminants from silico wafers: a critical evaluation
Microcontamination June 1989, p 31-34 / 107-108
- 6 T.OHMI et Al
Developing contamination for cleaning and drying technologies
Microcontamination May 1989, pp. 25-32-108
- 7 M.B.RANADE
Adhesion and removal of fine particles on surfaces
Aerosol Science and Technology 7, pp. 161-176, 1987
- 8 J.RYZYLLO
Evaluating the feasability of dry cleaning of silicon wafers
Microcontamination March 1988, pp.39-43
- 9 E. SIRCH et Al
Procedures for cleaning and decontamination of solid surfaces in pharmacy
ICCS 90, Zurich 10-14, Septembre 1990
- 10 K. SKIDMORE
Cleaning techniques for wafer surfaces
Semi-conductor International, Col. 10, n° 9, 1987, pp. 81-85
- 11 R. WALKER
The efficiency of ultrasonic cleaning
Plating and surface finishing, Vol.72, n° 1, January 1985, pp. 63-70

- 12 A.E. WALTER et Al
Direct displacement wet processing: how it affects wafer
surface phenomena
Microcontamination January 1990, pp 35-38-60-61
- 13 J.C. GUICHARD
Aerosol generation using fluidised beds in "fine particles"
édité par B.Y.H., pp. 173-193, Academic Press (1976)
- 14 NF X 43-262: "Détermination gravimétrique de dépôt
alvéolaire de la pollution particulaire - Moyen d'un système
portatif à coupelle rotative. (1990)